

Tabelle 1. Elektronenabsorptionsmaxima ( $\nu_{\text{max}}$  (cm $^{-1}$ )) von  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoS}_4^{2-}$  und  $\text{MoSe}_4^{2-}$  (vgl. [2, 3]).

	$t_1 \rightarrow 2e$ ( $^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_2$ )	$2t_2 \rightarrow 2e$ oder $t_1 \rightarrow 3t_2$ ( $^1\text{A}_1 \rightarrow \text{T}_2$ )
$\text{MoO}_4^{2-}$	43200	48000
$\text{MoS}_4^{2-}$	21400	31500
$\text{MoSe}_4^{2-}$	17990	26040

orbital der Symmetrie  $t_2$  zum ersten unbesetzten MO der Symmetrie  $2e$  zuzuordnen. [Grundzustand ( $1\text{a}_1$ ) $^2$ ( $1\text{t}_2$ ) $^6$ ( $1\text{e}$ ) $^4$ –( $2\text{t}_2$ ) $^6$ ( $t_1$ ) $^6$ ; angeregter Zustand ... ( $2\text{t}_2$ ) $^6$ ( $t_1$ ) $^5$ ( $2\text{e}$ ) $^1$ ; zum MO-Schema vgl. [2,3]. Da das MO  $t_1$  an den Liganden zentriert ist und  $2e$  im wesentlichen ein MO darstellt, das am Zentralatom lokalisiert ist, wird der Gang der Charge-transfer-Bande  $t_1 \rightarrow 2e$  der Chalkogenomolybdate nach Tabelle 1 verständlich. (Die Ionisierungsenergie nimmt vom Sauerstoff zum Selen ab).

Eingegangen am 19. Januar 1967 [Z 425]

[\*] Dr. A. Müller, Dr. B. Krebs und stud. chem. E. Diemann  
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität  
34 Göttingen, Hospitalstr. 8–9

[1] Bei der von Wendenhorst [Z. anorg. allg. Chem. 173, 268 (1928)] als rotes (!)  $\text{K}_2\text{MoSe}_4$  beschriebenen Substanz muß es sich nach den Versuchsbedingungen um  $\text{KOH}$ , das von gemischten Oxoselenomolybdaten angefärbt ist, handeln.  $(\text{NH}_4)_2\text{MoSe}_4$  konnte weder in reiner Form dargestellt noch charakterisiert werden.

[2] A. Müller, W. Rittner u. G. Nagarajan, Z. physik. Chem. N.F., im Druck.

[3] A. Müller, B. Krebs, W. Rittner u. M. Stockburger, Ber. Bunsenges. physik. Chem., im Druck.

## Cäsium- und Rubidium-pentafluoräthylat

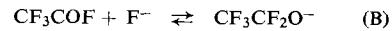
Von F. Seel, R. Budenz u. W. Gomblér [\*]

Trifluoracetylfluorid (1) bildet mit Cäsium- und Rubidiumfluorid – vornehmlich in Acetonitril – die Verbindungen  $\text{CsF}\cdot\text{C}_2\text{F}_4\text{O}$  (2a) bzw.  $\text{RbF}\cdot\text{C}_2\text{F}_4\text{O}$  (2b). Ihre Zusammensetzung wurde aus dem  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum der Lösung und durch Naßanalyse der auskristallisierten Stoffe ermittelt. Bei Temperaturerhöhung dissoziieren (2a) und (2b) reversibel in ihre Komponenten [Gasdruck von (2a) bei  $100^\circ\text{C} = 60$  Torr, von (2b) bei  $25^\circ\text{C} = 48$  Torr].

Bereits bei Zusatz geringer Mengen von  $\text{CsF}$  oder  $\text{RbF}$  sowie von Kaliumfluorid zur Lösung von (1) in Acetonitril verschwindet die Multiplett-Struktur der  $^{19}\text{F}$ -NMR-Signale von (1) [ $\delta(\text{CF}_3) = 78,6$  ppm und  $\delta(\text{CF}) = -11,3$  ppm ( $\text{CFCI}_3$  als äußerer Standard),  $J = 6,1$  Hz]. Dies deutet auf einen Fluoridionen-Austausch der Art:



oder



Für Gleichung (B) spricht der Umstand, daß Alkalimetallfluoride Anionen-Donatoren, aber nicht -Akzeptoren sind. Im Einklang mit der Annahme, daß (2a) und (2b) Pentafluoräthylate sind, steht die chemische Verschiebung des  $\text{CF}_3$ -Signals von (1) [ $\delta = 85,3$  ppm bei  $0^\circ\text{C}$  im Falle von (2a)] in das Gebiet der an  $\text{CF}_2$  gebundenen  $\text{CF}_3$ -Gruppen (80 bis 93 ppm) und des  $\text{CF}$ -Signals [ $\delta = 36,4$  ppm in Falle vom (2a)] in Richtung auf die Signale der  $\text{CF}_2$ -Gruppe in Äthern mit der Gruppierung  $-\text{CF}_2\text{OCF}_2-$  (70 bis 90 ppm) [1]. Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum einer Suspension von  $\text{KF}$  in einer Lösung von (1) in Acetonitril zeigt, daß (1) mit  $\text{KF}$  nur unvollständig zum Pentafluoräthylat reagiert.  $\text{CsF}\cdot\text{C}_2\text{F}_4\text{O}$  (2a) fügt sich in die Verbindungsreihen  $\text{CsF}\cdot\text{SO}_2$  [2],  $\text{CsF}\cdot\text{OSF}_4$  [3], insbesondere  $\text{CsF}\cdot\text{OCF}_2$  [4] und  $\text{CsF}\cdot\text{OC}(\text{CF}_3)_2$  [5] ein.

Pentafluoräthylate sind sehr feuchtigkeitsempfindlich. IR-spektroskopisch konnte nachgewiesen werden, daß sich (2a) mit Wasserdampf zu Cäsium-trifluoracetat umsetzt:



Eingegangen am 2. Januar 1967 [Z 423]

[\*] Prof. Dr. F. Seel, R. Budenz und W. Gomblér  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
66 Saarbrücken 15

[1] Vgl. H. Suhr: Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie. Springer, Heidelberg 1965, S. 287.

[2] F. Seel u. L. Riehl, Z. anorg. allg. Chem. 282, 293 (1955); F. Seel u. J. Boudier, ibid. 342, 173 (1966).

[3] W. C. Smith u. V. A. Engelhardt, J. Amer. chem. Soc. 82, 3838 (1960).

[4] M. E. Redwood u. C. J. Willis, Canad. J. Chem. 43, 1893 (1965).

[5] Ch. T. Ratcliffe u. J. M. Shreeve, Chem. Commun. 1966, 674.

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Reaktor-Chemie

Vom 3. bis 4. Oktober 1966 veranstalteten die GDCh-Fachgruppe „Kern-, Radio- und Strahlenchemie“ und die Kernforschungsanlage Jülich des Landes Nordrhein-Westfalen in Jülich ein Symposium über Reaktorchemie.

Aus den Vorträgen:

Analytische Untersuchungen an plutoniumhaltigen Brennstoffen [\*]

A. v. Baeckmann, E. Mainka und L. Lindner, Karlsruhe

1965 und 1966 hat die Gesellschaft für Kernforschung in Karlsruhe zur Herstellung  $\text{UO}_2/\text{PuO}_2$ -haltiger Elemente für die schnelle Nullenergianordnung Karlsruhe (SNEAK) aus den Vereinigten Staaten eine größere Menge Plutoniumdi-

[\*] Diese Arbeit wurde im Rahmen der Assoziation zwischen der Europäischen Atomgemeinschaft und der Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe, auf dem Gebiet der Schnellen Reaktoren durchgeführt.

oxid bezogen. Um die für die Übernahme und weitere Verarbeitung notwendigen chemischen Analysen durchführen zu können, wurde im Institut für Radiochemie des Kernforschungszentrums Karlsruhe ein analytisches Laboratorium eingerichtet, in welchem seit Mitte 1965 sowohl die Abnahmeanalysen für das  $\text{PuO}_2$  als auch Kontrollanalysen für den fertigen  $\text{UO}_2/\text{PuO}_2$ -Brennstoff ausgeführt werden. Alle Arbeiten mit Plutonium werden in gasdichten Handschuhkästen ausgeführt, in denen ein Unterdruck von ca. 20 mm Wassersäule aufrechterhalten wird.

Zur Bestimmung des Plutoniumgehalts im  $\text{PuO}_2$  wenden wir folgende Verfahren an:

1. *Cerimetrische Bestimmung* [1]: Lösen in 11 N  $\text{HNO}_3$ , 0,05 N  $\text{NH}_4\text{F}$ , Oxidation mit  $\text{AgO}$  zu  $\text{PuO}_2^{2+}$ , Zusatz von  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$  und  $\text{Al}^{3+}$ , Reduktion mit  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Pu}^{4+}$ , Oxidation des überschüssigen  $\text{Fe}^{2+}$  mit  $\text{Ce}^{4+}$ . (Die Endpunktsindi-

[1] J. Corpel u. F. Regnaud, Analytica chim. Acta 35, 508 (1966).

kation erfolgt potentiometrisch mit dem Titrigraphen von Radiometer. Die relative Standardabweichung beträgt 0,2 %.

2. *Coulometrische Bestimmung*<sup>[2]</sup>: Reduktion zu  $\text{Pu}^{3+}$  an einer potentialkontrollierten Arbeitselektrode bei + 400 mV (geg. gesätt. Kalomelelektrode) und anschließende definierte Oxidation zu  $\text{Pu}^{4+}$  bei + 900 mV. (Wir verwenden den Electronic Controlled Potential Coulometric Titrator Modell 600 von Numec. Die rel. Standardabweichung beträgt 0,25 %.) Der Plutoniumgehalt wird zur Kontrolle auch gravimetrisch durch Verglühen bei 1200 °C zum stöchiometrischen  $\text{PuO}_2$  ermittelt. (Die rel. Standardabweichung beträgt 0,1 %; die Ergebnisse liegen im Durchschnitt um 0,1 bis 0,2 % über denen der oxidimetrischen Bestimmungen.)

Zur Bestimmung von Fremdelementen untersuchen wir die Lösung nach Abtrennen des Plutoniums an Anionenaustauschern (8 N  $\text{HNO}_3$ ) emissionsspektrographisch<sup>[3]</sup> auf Al, B, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb und V mit einem 3,5 m Gitterspektrographen (RSV, Hechendorf). Zur Bestimmung von Kohlenstoffspuren werden die Proben im Sauerstoffstrom bei 1400 °C geglüht und das entweichende  $\text{CO}_2$  in einer Apparatur der Firma Ströhlein coulometrisch bestimmt.

Zwischen den Übergabeanalysen in Hanford und in Karlsruhe, von denen im ersten Halbjahr 1965 ein Teil im Europäischen Institut für Transurane, Karlsruhe, ausgeführt wurde, ergab sich eine relative Standardabweichung von 0,32 %. Die aus den unterschiedlichen Analysenresultaten folgende Differenz für die Gesamtplutoniummenge betrug 0,02 %.

Die Bestimmung des Plutoniumgehalts in  $\text{UO}_2/\text{PuO}_2$ -Brennstoffen führen wir cerimetrisch oder coulometrisch, die der Verunreinigungen emissionsspektroskopisch aus. Den Urangehalt ermitteln wir aus der Summe Uran plus Plutonium<sup>[4]</sup> (Reduktion zu  $\text{U}^{4+}$  und  $\text{Pu}^{3+}$  mit  $\text{TiCl}_4$  und Oxidation mit  $\text{Ce}^{4+}$  bei potentiometrischer Endpunktbestimmung; rel. Standardabweichung 0,3 %), oder (durch definierte Oxidation des  $\text{U}^{4+}$  mit  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  zum  $\text{UO}_2^{2+}$ <sup>[5]</sup>) Reduktion des  $\text{UO}_2^{2+}$  in ca. 60-proz. Phosphorsäure mit  $\text{Fe}^{2+}$  zum  $\text{U}^{4+}$  und Oxidation des überschüssigen  $\text{Fe}^{2+}$  und Verdünnen mit 2 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Der Endpunkt wird mit Barium-diphenylaminsulfonat bestimmt (rel. Standardabweichung 0,3 %).

Für photometrische Analysen wurde ein Spektralphotometer (Zeiss PMQ II) so umgebaut, daß die normale Probenkammer mit einem Handschuhkasten fest verbunden ist und  $\alpha$ -aktive Substanzen in ihr gemessen werden können. Zwischen der Lichtquelle und dem Monochromator haben wir eine zweite Probenkammer zur Messung inaktiver Proben eingebaut. Die spektralphotometrische Bestimmung von Bor-, Fluor- und Stickstoffspuren in  $\text{PuO}_2/\text{UO}_2$  wird zur Zeit erprobt.

### Trennung von Spaltprodukten durch Extraktionschromatographie

R. Denig, N. Trautmann u. G. Herrmann, Mainz

Zur Analyse von Spaltproduktgemischen und zur Gewinnung einzelner Spaltprodukte wäre ein Trennungsgang nützlich, mit dem aus derselben Probe möglichst viele Bestandteile isoliert werden können. Für einen Teil der Spaltprodukte, die Alkali-, Erdalkali- und Seltenen Erdmetalle, ist ein solches Verfahren in Form der Elutionschromatographie an Kationenaustauscherharzen bekannt. Die übrigen Spaltprodukte sowie die spaltbaren Elemente lassen sich aber nicht ohne weiteres einordnen.

Diese Elemente können durch Extraktionschromatographie salzsaurer Lösungen getrennt werden. Dabei werden die Extraktionsmittel auf einem feinkörnigen Träger adsorbiert und in Säulen gefüllt; das Gemisch wird aufgegeben und durch Elution getrennt. Als Extraktionsmittel prüften wir Di-(2-äthylhexyl)orthophosphorsäure (HDÄHP), Tri-n-butylphosphat (TBP), Tri-n-octylphosphinoxid (TOPO) und Tri-

[2] W. D. Shultz, Talanta 10, 833 (1963).

[3] A. W. Wenzel u. C. E. Pietri, Report NBL - 215 (1964).

[4] J. Corpel u. F. Regnaud, Analytica chim. Acta 27, 36 (1962).

[5] W. Davies u. W. Gray, Talanta 11, 1203 (1964).

n-octylamin (TOA), die auf Poly-trifluormonochloräthylen (Hostaflon C2) adsorbiert wurden.

Die Verteilungskoeffizienten der Elemente Zn, As(III,V), Sr, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru(II,IV), Rh, Ag, Cd, In, Sn(IV), Sb(III,V), Te(IV), J, Cs, Ba, Ce, Tb, Th, Pa, U, Np(IV,VI) zwischen den stationären Phasen und 0,1 bis 12 N Salzsäure wurden bestimmt. Gegenüber TBP, TOPO und TOA verhalten sich die Elemente ähnlich wie gegenüber Anionenaustauscherharzen, d.h. anionische Komplexe werden extrahiert. HDÄHP hingegen extrahiert bei niedrigen Salzsäurekonzentrationen bevorzugt hochgeladene Kationen, bei hohen Säurekonzentrationen auch Anionenkomplexe.

Für die Hauptbestandteile ergibt sich folgendes Trennschema:

1. Extraktion mit TBP aus 8 M  $\text{HNO}_3 + \text{NaClO}_3$  (Zr, U, Np); Elution mit 8 M  $\text{HNO}_3 + \text{SO}_2$  (Zr, Np) und Wasser (U).
2. Extraktion mit HDÄHP aus 9 M  $\text{HCl} + \text{NaClO}_3$  (Nb, Sb, J); Elution mit 0,1 M  $\text{HCl}$  (Sb, J; Austausch des J an  $\text{AgCl}$ ) und mit 3 M  $\text{HCl}/0,4$  M HF (Nb).
3. Extraktion mit HDÄHP aus 0,1 M  $\text{HCl}$  (Mo, Seltene Erdmetalle); Elution mit 1,5 M  $\text{HCl}$  (Seltene Erdmetalle) und 12 M  $\text{HCl}$  (Mo).
4. Extraktion mit TBP aus 6 M  $\text{HCl}$  (Tc, Te); gemeinsame Elution mit 0,4 M  $\text{HCl}$ .

Sr, Ru, Rh, Cs und Ba lassen sich nicht extrahieren. Ru wird nach Gruppe 4 aus Perchlorsäure abdestilliert; Rh wird anschließend nach Trägerzusatz durch Ammoniakfüllung abgetrennt.

### Dekontamination radioaktiven Abwassers durch fettsaure Salze (Sapogat-Verfahren)

L. v. Erichsen, Bonn

Bei der Fällung von Kalkseifen durch Kaliumsalze höherer Fettsäuren lassen sich viele radioaktive Nuklide (trägerfrei und trägerhaltig) niederschlagen. Die Dekontamination ist recht unspezifisch, Kalkseifen sind deutlich wirksamer als fettsaure Salze des Fe oder Al. Kaliumsalze von Fettsäuregemischen sind wirksamer als das Salz einer einzelnen Fettsäure. Bei ungenügender Kalkhärte des Wassers werden Calciumionen in Form einer Gipslösung zugesetzt.

Die höchsten Dekontaminationsfaktoren (ca. 12 bis  $\gg 100$ ) werden bei den Erdalkali- und den Seltenen Erdmetallen, den Actiniden und den Elementen von Cr bis Zn erreicht, mittlere Dekontaminationsfaktoren (ca. 10 bis 65) bei Y,  $\text{PO}_4$ , Sb und Hg. Bei den Alkalimetallen und Halogenen (als Ion) ist keine merkliche Dekontamination zu erzielen. Treten bei einem Nuklid mehrere Wertigkeitsstufen auf, so können die Dekontaminationsfaktoren dafür sehr unterschiedlich sein (z.B. bei Cr, Mn, Tc, J).

Die aktiven Kalkseifen sind bei unterstöchiometrischer Fällung (< 50 % der theoret. Seifemenge) sehr gut koagulier- und filterbar; sie lassen sich trocken briettieren, der Fettsäure-Ballastanteil läßt sich durch Veraschung entfernen.

Da die Salze der höheren Fettsäuren mit verschiedenen Kationen röntgenographisch durchweg große Gitterkonstanten zeigen, und zudem die Fällungen erst allmählich kristallin werden, wird der gleichzeitige Einbau verschiedenartiger Kationen (Mischkristall, Adsorption, Okklusion) leichter verständlich. Die Kalkseifen zeigen auch lipophil/polaren Charakter und Ionenaustauscher-Eigenschaften. Ferner addiert sich freies Halogen an ungesättigte Fettsäure.

Das Verfahren läßt sich wahrscheinlich auf neutrale oder alkalische radioaktive Abwässer weiter Aktivitätsbereiche anwenden.

### Zur Korrosion von Zirkonium und Zirkonium-Legierungen

K. H. Lieser, Darmstadt

Wie schon am Beispiel des Eisens und des Zinks gezeigt werden konnte, ist es mit radiochemischen Methoden möglich, Aussagen über den Stoffaustausch zwischen der Oberfläche